S24 1 PN=JP 5072171 ? t 24/9

24/9/1

DIALOG(R) File 347: JAPIO (c) 1998 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04080471 ENZYME ELECTRODE

PUB. NO.:

PUBLISHED:

05-072171 [JP 5072171 A] March 23, 1993 (19930323)

INVENTOR(s): TAKIZAWA KOICHI NAKAJIMA SATOSHI

ARAI MASATO ENDO HIDEKI

APPLICANT(s): OMRON CORP [000294] (A Japanese Company or Corporation), JP

APPL. NO.: 03-233184 [JP 91233184]

FILED: September 12, 1991 (19910912) INTL CLASS: [5] G01N-027/327; G01N-027/28 JAPIO CLASS: 46.2 (INSTRUMENTATION -- Testing)

JAPIO KEYWORD: R044 (CHEMISTRY -- Photosensitive Resins); R127 (CHEMISTRY --

Fixed Enzymes)

JOURNAL: Section: P, Section No. 1579, Vol. 17, No. 399, Pg. 47, July

26, 1993 (19930726)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To provide enzyme electrode of which the an manufacturing device is dispensable, dispersion of electrode characteristic little, responsive speed is high, measuring accuracy is high, and the price is cheap.

CONSTITUTION: The sensitive part 21a of a working electrode 21 is formed on the upper face of an insulating electrode supporting base plate 1, and the lead part 21b of the working electrode 21 is formed on the other face. The sensitive part 21a and the lead part 21b are connected to each other via a through hole 21s, and an immobilized enzyme membrane 3 is formed on the working electrode 21 and a reference electrode 22.

BEST AVAILABLE COPY

#### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) **公 開 特 許 公 報** (A) (11)特許出願公開番号

# 特開平5-72171

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51) Int.Cl.5		識別記号	庁内整理番号	FΪ		技術表示箇所
G 0 1 N	27/327					
	27/28	3 3 1 Z	7235 – 2 J			
			7235 – 2 J	G 0 1 N 27/30	353 B	

## 審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

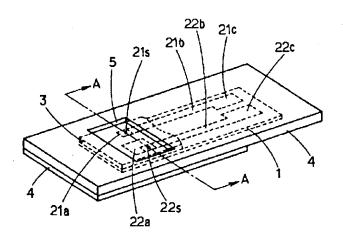
(21)出願番号	特願平3-233184	(71)出願人	000002945
(22)出願日	平成3年(1991)9月12日	(72)発明者	オムロン株式会社 京都府京都市右京区花園土堂町10番地 滝沢 耕一
			京都市下京区中堂寺南町17番地 サイエンスセンタービル 株式会社オムロンライフサイエンス研究所内
		(72)発明者	中嶋 聡 京都市下京区中堂寺南町17番地 サイエン スセンタービル 株式会社オムロンライフ サイエンス研究所内
		(74)代理人	弁理士 中村 茂信
			最終頁に続く

#### (54)【発明の名称】 酵素電極

#### (57)【要約】

【目的】 専用の製造装置が不要であり、電極特性のバ ラツキが少なく、応答速度が速く、測定精度の高い、か つ安価な酵素電極を提供する。

【構成】 絶縁性電極支持基板1の上面に作用電極21 の感応部21 aを形成し、他の面に作用電極21のリー ド部21bを形成し、感応部21aとリード部21bを スルーホール21 s で接続し、作用電極21、参照電極 22上に固定化酵素膜3を形成した。



# 【特許請求の範囲】

【請求項1】絶縁性電極支持基板と、この絶縁性電極支 持基板上に形成された感応部とリード部を持つ作用電極 を含み、少なくとも2つ以上の膜状の電極と、この電極 に対して接続部を除いて直接一体に被覆形成された固定 化酵素膜とからなる酵素電極において、

少なくとも作用電極の感応部とリード部分の一部または 全部が反対面に形成され、感応部とリード部は、一個ま たは複数個のスルーホールを通して導通が保たれている ことを特徴とする酵素電極。

【請求項2】作用電極の感応部の面積に対し、参照電極 の面積を2倍以上に設定し、感応部と接続部を露出させ た形で保持部材に封入したことを特徴とする請求項1記 載の酵素電極。

# 【発明の詳細な説明】

# [0001]

【産業上の利用分野】この発明は、酵素電極であって、 更に詳しく言えば、簡単且つ製造容易な構造で、応答速 度の速いプレーナ型酵素電極に関する。

# [0002]

【従来の技術】近年、図9、図10に示すようなプレー ナ型酵素電極が提案されている。この酵素電極は、絶縁 性電極支持基板1,とこの絶縁性電極支持基板1、上に 形成された下地電極(作用電極21、と参照電極22、 とから成る) 2 と、この下地電極 2 を含む絶縁性電 極支持基板1.上に形成される絶縁性保護膜(感光性樹 脂) 6と、この絶縁性保護膜6上に形成される固定化酵 素膜(電極側の第1の高分子膜31.と中間層である固 定化酵素層32.と表面側の第2の高分子膜33.の三 層構造)3°とから構成されている。

【0003】上記図9、図10に示した近年提案されて いるプレーナ型酵素電極では、絶縁性電極支持基板1. と固定化酵素膜(電極側の第1の高分子膜31′) 3′ との間に絶縁性保護膜(感光性樹脂膜) 6 が介在してあ る。この絶縁性保護膜(感光性樹脂膜)6は、絶縁性電 極支持基板1.上に、感光性樹脂を塗布し、フォトマス クをかけて露光し、現像、リンスすることにより、絶縁 性電極支持基板 1・の接続部 2 1 ' c 、 2 2 ' c 及び作 用電極 2 1 °の感応部 2 1 °a と参照電極 2 2 の感応部 22°aを除いて形成される。

## [0004]

【発明が解決しようとする課題】図7は、作用電極の感 応部と参照電極の感応部の面積比の応答速度に対する影 響を示す説明図である。図示例では、作用電極の感応部 を「1」としたときの参照電極の感応部の面積比を横軸 にとり、応答速度を縦軸にとっている。この説明図よ り、作用電極の感応部と参照電極の感応部の面積比が 1:1の時は、応答速度が遅く(約40秒と遅く)、作 用電極の感応部の面積が「1」に対し参照電極の感応部 の面積が「2」以上である時、応答速度が速い(約20

秒と速い)ことが明らかとなっている。従って、迅速な 応答速度を得るためには、作用電極感応部の面積に対し 参照電極感応部の面積比を 「2」以上とする必要があ

【0005】しかしながら、上記した従来のプレーナ型 酵素電極では、製造工程にフォトリソグラフィー技術を 用いているため、以下に列記する問題点を有している。 ①微細な感応部を定めるにはフォトリソグラフィーが最 適であるが、このフォトリソグラフィーの工程が非常に 煩雑で時間を要する。また、専用の製造装置が必要とな るばかりでなく、フォトリソグラフィー工程が歩留まり 劣化の一因をなし、コストダウンの大きな妨げとなる。 ②作用電極感応部面積の僅かな差異が電極出力に影響を 与える。また、リンスの不徹底による作用電極感応部面 への各種物質付着により、電極出力の低下や電極間の特 性のバラツキを増大させ、測定精度に悪影響を及ぼす。 【0006】この発明は、上記問題点に着目してなされ

たものであって、専用の製造装置が不要であり、電極特 性のバラツキが少なく、応答速度が速く、測定精度の高 い、且つ安価な酵素電極を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段及び作用】上記目的を達成 するために、この発明の酵素電極は、絶縁性電極支持基 板と、この絶縁性電極支持基板上に形成された感応部と リード部を持つ作用電極を含み、少なくとも2つ以上の 膜状の電極と、この電極に対して接続部を除いて直接一 体に被覆形成された固定化酵素膜とからなるものにおい て、少なくとも作用電極の感応部とリード部分の一部ま たは全部が反対面に形成され、感応部とリード部は、一 個または複数個のスルーホールを通して導通が保たれる ようにしている。

【0008】これにより、フォトリソグラフィー工程が 省略できる。すなわち、感応部に続くリード部が感応部 の裏面にあるためにフォトリソグラフィー工程を用いて 感応部を形成した場合と同様に面積精度を得ることがで きる。また、作用電極感応部面への各種物質の付着もな

## [0009]

【実施例】以下、実施例により、この発明をさらに詳細 40 に説明する。図1、図2は、この発明の一実施例を示す 酵素電極の斜視図、及び断面図である。この実施例酵素 電極は、血液中のグルコース測定用のものであり、絶縁 性電極支持基板1と、この絶縁性電極支持基板1上に形 成された下地電極2と、接続部21c、22cを除いて 直接一体に被覆形成された固定化酵素膜3とから構成さ れている、これが保持部材4に保持されて使用される。

【0010】図8の(a) (b) (c) は、実施例酵素 電極の製造工程を示す説明図である。図において、スル ーホールを持つ絶縁性電極支持基板 1 は、例えば 5 0 m  $m \times 50$  mm、厚さ100  $\mu$ のポリイミドフィルムが用

 $\frac{2}{5}$ 171

一十五 技術を いる。 一が最

非常に 要とな 習まり る. 多響を 5部面 10)\$\$

才。

され

134

の食

多烷: 亨英 32 :の 141 \* る

'nξ

遺に対し 必要があ

<sub>られ</sub>る。そして、このプラスチックフィルム等の絶縁 ・直極支持板1上に、作用電極21と参照電極22の感 <sub>京都21a、22aと接続部21c、22cがスルーホ</sub> \_421s、22sを含んで形成され、続いて、絶縁性 (√域支持板1の反対面に作用電極21と参照電極22の ヨード部21b、22bが形成され、スルーホール21 2. 22sによりそれぞれ感応部21a、22aと接続 ま21c、22cに導通されている。この作用電極21 ※参照電極22とで一対の下地電極2が形成される。

[0011] この下地電極2は、スパッタリング、真空 10 いに反対面に形成されている。 ※音、イオンプレーティング等の手段を 用いて、白金 (Pt) を帯状に膜形成する。実施例では、下地電極2 は、2mm×20mm、厚さ1500Åの膜形成が行わ れている。この下地電極2の電極材料としては、白金に 限定されるものではなく、形成手段もメッキや箔の粘着 等で実施してもよい (図8の(a)参照)。

【0012】更に、絶縁性電極支持基板1上には、接続 321c、22cを除いて固定化酵素膜3が形成され る。この固定化酵素膜3は、電極側の第1の高分子膜3 1と、中間層である固定化酵素層32と、表面側の第2 の高分子膜33を積層した三層構造である〔図8の(b) (c)参照)。実施例では、第1の高分子膜31及び第2 の高分子膜33には、ナフィオンを採用している。ナフ ィオン(Nafion)は、アメリカ・デュポン社の商品名で、 場イオン交換性の高分子Poylperfluorosulfuricacidで ある。このナフィオンは、5%溶液(溶媒は低級アルコ ール)が市販されており、膜形成は容易である。

【0013】本実施例では、ディップコーティングによ り膜形成している。この際、図8の(b)のように、絶 録性電極支持基板1を半分に切断してディップコーティ ングする。また、固定化酵素層32は酵素液よりディッ プコーティングして膜形成される。酵素液は、0.1モ ルのリン酸緩衝液 (pH7.0) に、酵素グルコースオ キシダーゼ(GOD)10%、牛血清アルプミン7.5 %及びグルタルアルデヒド0.5%の濃度になるように 調整して実施される。酵素膜3装着後、1個の酵素電極 に切り取って使用する (図1参照)。

【0014】次に、作用電極21と参照電極22の配置 パターン例を図3に示す。作用電極21のリード部21 りがスルーホール21sを通して感応部21aと接続部 40 21 c の導通を保ちながら、絶縁性電極支持基板1の反 対面に形成されている。参照電極22は、感応部22 a、リード部22b、接続部22cともすべてが作用電 極21の感応部21aと同一面上に形成される。つま り、作用電極21、参照電極22ともに感応部21a、 22aと、接続部21c、22cは同一面上にある。

【0015】図4は、作用電極21と参照電極22の他 の配置パターン例を示している。作用電極21、参照電 極22ともに、スルーホール21s、22sを通して感 応部21a、22aとリード部21b、22bの導通を *'50'*  保ちながら、感応部21a、22a以外は絶縁性電極支 持基板1の反対面に形成されている。図5は、作用電極 21と参照電極22のさらに他の配置パターン例を示し ている。作用電極21は、スルーホール21sを通して 感応部21aとリード部21bの導通を保ちながら、感 応部21a以外は絶縁性電極支持基板1の反対側にあ る。参照電極22は、すべて作用電極21の感応部21 aと同一面上に形成されている。したがって、作用電極 21の接続部21cと参照電極22の接続部22cは互

【0016】図6は、作用電極21と参照電極22のさ らに他の配置パターン例を示している。作用電極21、 参照電極22ともに、リード部21b、22bがスルホ ール21s、22sを通して感応部21a、22aと接 続部21 c、22 cの導通を保ちながら絶縁性電極支持 基板1の反対面に形成されている。また、この例では、 スルーホール21s、22sが複数個形成されている。

【0017】なお、図3ないし図6に示した例でも、参 照電極22の感応部22aの面積は作用電極21のそれ に対し、2倍以上としている。これにより、極めて迅速 な応答速度が得られる。

#### [0018]

【発明の効果】この発明によれば、絶縁性電極支持基板 と、この絶縁性電極支持基板上に形成された少なくとも 2つ以上の膜状の電極の、少なくとも作用電極の感応部 とリード部分の一部または全部が反対面に形成され、感 応部とリード部はスルーホールを通して導通が保たれて いるので、従って、この構成の酵素電極ではフォトリソ グラフィー工程が省略できる。このため、製造時間の短 縮は勿論、専用の製造装置が不要であり、大幅なコスト ダウンを実現できる。

【0019】また、作用電極感応部面への各種物質の付 着がなく、電極出力の低下や電極間の特性のパラツキが なくなり、測定精度が向上する。更に、作用電極感応部 面と酵素層がより密着するため、迅速な応答速度が得ら れる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施例を示す酵素電極の斜視図で ある。

【図2】同実施例酵素電極の断面図である。

【図3】同実施例酵素電極の作用電極と参照電極の配置 パターン例を示す図である。

【図4】同実施例酵素電極の作用電極と参照電極の他の 配置パターン例を示す図である。

【図5】同実施例酵素電極の作用電極と参照電極のさら に他の配置パターン例を示す図である。

【図6】同実施例酵素電極の作用電極と参照電極のさら に他の配置パターン例を示す図である。

【図7】作用電極の感応部と参照電極の感応部の面積比 の応答速度に対する影響を示す説明図である。

6

5

【図8】図1に示す酵素電極の製造方法を説明するための図である。

【図9】従来の酵素電極の斜視図である。

【図10】同従来の酵素電極の断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 絶縁性電極支持基板
- 2 下地電極

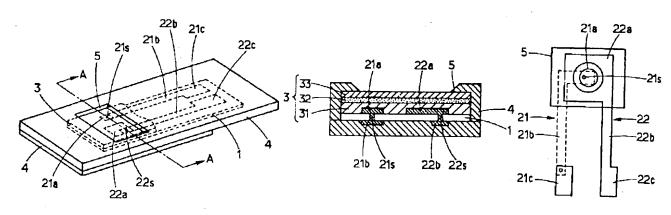
- 3 固定化酵素膜
- 21 作用電極
- 22 参照電極
- 21a 作用電極の感応部
- 21b 作用電極のリード部
- 21 c 作用電極の接続部

【図1】

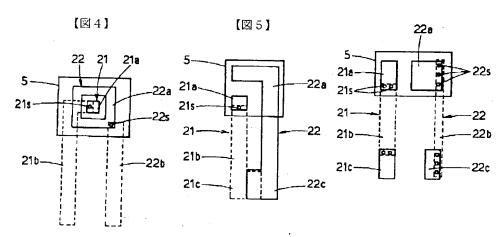
【図2】

【図3】

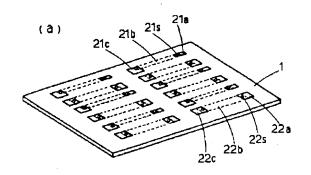
22'c



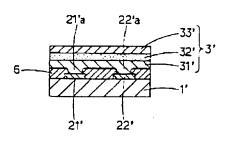
【図6】

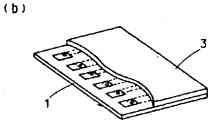


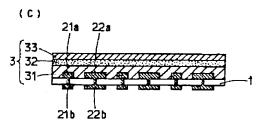
【図8】



【図10】







フロントページの続き

## (72)発明者 荒井 真人

京都市下京区中堂寺南町17番地 サイエンスセンタービル 株式会社オムロンライフサイエンス研究所内

## (72)発明者 遠藤 英樹

京都市下京区中堂寺南町17番地 サイエンスセンタービル 株式会社オムロンライフサイエンス研究所内

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:				
BLACK BORDERS				
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES				
☐ FADED TEXT OR DRAWING				
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING				
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES				
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS				
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS				
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT				
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY				
OTHER:				

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.